

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302389  
 (43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.CI. C11D 7/50  
 C11D 7/26  
 C11D 7/30  
 C11D 7/32

(21)Application number : 08-121634 (71)Applicant : DIPSOL CHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 16.05.1996 (72)Inventor : OSHIMA KATSUHIDE  
 TANAKA SHIGEMI  
 KUNIHIRO TAKESHI  
 YAMAMOTO TAKASHI

## (54) BROMINE-BASED SOLVENT COMPOSITION FOR CLEANING

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject new composition, stable and excellent in cleaning function especially in vapor cleaning as an alternate solvent for CFC(R) and a hydrocarbon chloride by adding a specific two kinds of stabilizers to n-propyl bromide and/or iso-propyl bromide.

**SOLUTION:** This bromine-based solvent is composed of (A) n-propyl bromide and/or iso-propyl bromide, (B) a nitroalkane (preferably, one kind or a mixture of tow or more kinds selected from nitromethane, nitroethane and nitropropane) and (C) butylene oxide. In the objective composition, the components B and C are compounded in an amount of 1-5wt.% and 0.5-3wt.%, respectively. Further, a weight ratio of the components B/C is preferably 0.5/3 to 5/0.5. Furthermore, the components B and C have boiling points and vapor pressures close to those of the component A, and accordingly a continuous work or a regenerating distillation can be performed without losing the balance in the liquid.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	03.04.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	02.09.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3478665
[Date of registration]	03.10.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-19104
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	02.10.2002
[Date of extinction of right]	

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) n- bromination — propyl — and/or — iso — bromination — propyl and (b) Nitroalkane and (c) Bromine system solvent constituent for washing characterized by containing butylene oxide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

**[Field of the Invention]** This invention relates to the bromine system solvent constituent for washing used as an alternative solvent of chlorofluocarbon or a chlorine-based solvent. [Description of the Prior Art] Chlorofluocarbon and a chlorine-based solvent are used for the large area until now, and the stabilization technique and the technique used of chlorofluocarbon or a chlorine-based solvent are developed variously. For example, the technique which adds the stabilizing agent chosen from the group which becomes the azeotropic mixture which contains TORIKURORO difluoroethane, a hydrocarbon, alcohol, a ketone, the ether, ester, etc. in JP-173835.A as a stabilization technique from a nitro compound, FUYUNO-RU, amines, ether, amylanes, ester, organic phosphate, epoxide, furans, alcohols, ketones, and triazoles is indicated. However, establishment of the outstanding solvent for washing which the use is restricted from the environmental problem in recent years, and replaces chlorofluocarbon and a chlorine-based solvent with these, and its stabilization technique is desired.

[0002] although the bromination hydrocarbon which is one of the alternative candidate of the was not used as a solvent for cleaning washing of various metal components and plastics since it was inferior chemical stability and in respect of incombustibility compared with chlorofluocarbon or chlorinated hydrocarbon -- JP.6-220494.A -- n-- bromination -- propyl -- and -- iso -- bromination -- the technique which adds and uses the stabilizing agent chosen from the group which becomes propyl from nitroalkanes, ether, epoxide, and amines is indicated. The contents of an indication of this official report shall be included in the publication of this specification. However, if there are problems -- it is easy to produce discoloration -- and amines are used especially as a neutralizer when liquid hydrolyzes [ the balance of liquid ] by collapse, a cone, mixing of moisture, etc., and pH falls, when this technique also washes metalled steamy washing continuously, or carrying out washing of copper, a copper alloy, and silver especially, it will be easy to produce a problem.

[0003]

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** In especially steamy washing, it is stable as an alternative solvent of chlorofluocarbon or chlorinated hydrocarbon, and this invention aims at offering the new solvent constituent for washing which has the outstanding cleaning effect.

**[Means for Solving the Problem]** This invention was made based on knowledge that the above-mentioned technical problem is efficiently solvable, when nitroalkane and butylene oxide were chosen from a number of stabilizers and these were used together; namely, this invention -- (a) n-- bromination -- propyl -- and/or -- iso -- bromination -- propyl and (b) Nitroalkane and (c) The bromine system solvent constituent for washing characterized by containing butylene oxide is offered.

[0004]

**[Embodiment of the Invention]** accounting for the main rates of the solvent constituent of this invention -- n-- bromination -- propyl -- iso -- bromination -- they are propyls or such mixture. As nitroalkane used by this invention, the nitroalkane of the carbon numbers 1-8, such as nitromethane, is desirable, and a kind of nitromethane, nitroethane, and nitropropane or two sorts

or more of mixture is especially desirable. Such nitroalkanes are 1 - 5% preferably [ using it in 0.5 - 15% of the weight (it being hereafter called % for short) of the range ] among the solvent constituent of this invention, and more preferably. In this invention, it is characterized by using butylene oxide together to nitroalkane. Butylene oxide is 0.5 - 3% preferably [ using it in 0.05 - 3% of range ] among the solvent constituent of this invention, and more preferably. Although [ this invention ] it is arbitrary into the ratio of nitroalkane and butylene oxide, it is desirable to set nitroalkane/butylene oxide to 0.5 / 3 - 5/0.5 (weight ratio).

[0005] Unless it does not make use of the above-mentioned component indispensable and the engine performance is spoiled, other components can be made to contain in this invention, although it is not clear about the role of the nitroalkane in this invention, and butylene oxide -- nitroalkane -- n-- bromination -- propyl -- iso -- bromination -- propyl -- iso -- that propyl decomposes -- it is -- butylene oxide -- n-- bromination -- propyl -- iso -- bromination -- it is thought that it supplements with it when propyl hydrolyzes by mixing of water etc. and a hydrogen bromide arises, and there is an operation to neutralize. Therefore, by combining nitroalkane and butylene oxide, such as nitromethane, nitroethane, and nitropropane, it is stabilized and continuous operation can be carried out in steamy washing satisfactory. Moreover, butylene oxide can be washed without having a bad influence also on metals, such as copper, a copper alloy, and silver, for a neutral acid neutralizer. Moreover, since whenever [ acid acceptance ] is large, a bath does not become acidic and all metals, such as iron and aluminum, do not corrode. the amines which carry out the same work -- passing -- the time -- n-- of a principal component -- bromination -- propyl and bromination -- since it reacts with propyl and a crystal is produced, the crystal adheres to a washed object at the time of washing, it not only cannot add in a large quantity, but it has a bad influence or metals, such as copper, a copper alloy, and silver, discolor by amines.

[0006] furthermore, the concomitant use stabilizer used by this invention -- n-- bromination -- propyl -- iso -- bromination -- since propyl, the boiling point, and vapor pressure are near values, there is also continuous operation or an advantage which can be stabilized and used. without the balance of liquid collapsing, even if it carries out playback distillation. [Effect of the Invention] The solvent constituent for washing of this invention is excellent in cleaning detergency, and can be used as an alternative solvent of chlorofluocarbon and a chlorine-based solvent. Moreover, it not only can carry out cleaning washing good, but without discoloring or corroding the metal of a washed object by adding the specific stabilizer found out by this invention, it is stabilized for a long time and playback distillation becomes possible. Therefore, it can be used very suitable for washing, such as various metal workpieces and electronic parts. Next, an example explains this invention concretely

[0007]

[Example]

In [ of examples ] -- bromination -- to propyl, nitroethane 2% and butylene oxide 1% were mixed, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it. an example 2 -- iso -- bromination -- to propyl, nitromethane 2% and butylene oxide 1% were mixed, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it. 3n [ of examples ] -- bromination -- to propyl, 2-nitropropane 2% and butylene oxide 1% were mixed, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it. 1n [ of examples of a comparison ] -- bromination -- nitroethane 3% was mixed to propyl and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it.

the example 2 of a comparison -- iso -- bromination -- butylene oxide 3% was mixed to propyl, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it.

[0008] 3n [ of examples of a comparison ] -- bromination -- to propyl, nitroethane 2%, methyl Cellosolve 1% was mixed, pH was adjusted to 6.5 by diisopropylamine, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared.

4n [ of examples of a comparison ] -- bromination -- to propyl, nitroethane 2%, 1,4-dioxane 1% was mixed, pH was adjusted to 6.5 by diisopropylamine, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared.

The following approach estimated the property of the obtained bromine system solvent

constituent for washing. A result is collectively shown in Table 1.

[0009] The evaluation approach (1) According to the approach given in JIS-K1600, the piece of aluminum (JIS-H-4000, A1100P) and the piece of copper have been arranged to each of the liquid phase section of the solvent constituent for washing, and the gaseous-phase section, change of liquid was observed in discoloration of the piece of a metal of 48 hours after, and a corrosion situation list, and the following criterions estimated.

**Corrosion situation** valuation basis Stability valuation basis of a bath O With no change O With no change x Discoloration or those with corrosion x It is raw \*\* about coloring or precipitate to liquid.

[0010] The evaluation approach (2) The piece of aluminum and the solvent constituent for washing were put into the round bottom flask furnished with a cooling pipe, the corrosion situation of the front face of the aluminum which damaged aluminum by sharp stainless steel and got damaged in liquid was observed after

2-hour reflux, and the following criteria estimated.

Corrosion situation valuation—basis O Change-less x The evaluation approach with corrosion (3) The stability of the liquid of the solvent constituent for washing after working steamy washing continuously by using \*\*\*\*\* as iron and copper for 100 hours, metal discolouration, and a corrosion situation were observed, and the following criteria estimated. In addition, since the steam formed and collected cooling pipes in the upper part of a steamy layer, the moisture of 500 mm or more raised it

Discoloration and corrosion situation valuation basis Stability valuation basis of a bath O With no change O With no change x Discoloration or those with corrosion x It is raw \*\* about coloring or precipitate to liquid.

100

[Table 1] Table -1 The evaluation approach The double \*\* method . \*\*\*\*\*epsilon\*\*\*\*\*

The evaluation approach (2) The evaluation approach (3) The corrosion of aluminum Iron  
corrosion Copper corrosion Stability of a bath Example 1 0 0 0 An example 2 0 0 0 An  
example 3 0 0 0 The example 1 of a comparison x <BR> x Example 2 of x comparison x x  
Example 3 of x comparison Ox x Example 4 of x comparison Ox xx

[Translation done]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-302389

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 11 D	7/50	ZAB	C 11 D	ZAB
	7/26			7/26
	7/30			7/30
	7/32			7/32

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-121634	(71)出願人	000109657 ディップソール株式会社 東京都中央区京橋3丁目2番17号
(22)出願日	平成8年(1996)5月16日	(72)発明者	大島 勝英 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社テクニカルセンター内
		(72)発明者	田中 茂実 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社テクニカルセンター内
		(72)発明者	國賀 武司 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社テクニカルセンター内
		(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外7名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 洗浄用臭素系溶剤組成物

(57)【要約】

【課題】 フロンや塩素化炭化水素の代替溶剤として、特に蒸気洗浄において安定で、優れた洗浄効果を有する新規な洗浄用溶剤組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) n-臭化プロピル及び/又はイソ臭化プロピル、(b) ニトロアルカン及び(c) ブチレンオキサイドを含有する洗浄用臭素系溶剤組成物。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) n-臭化プロピル及び/又はイソ臭化プロピル、(b) ニトロアルカン及び(c) プチレンオキサイドを含有することを特徴とする洗浄用臭素系溶剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フロンや塩素系溶剤の代替溶剤として使用する洗浄用臭素系溶剤組成物に関するものである。

【従来の技術】フロンや塩素系溶剤は、これまで広範囲に使用されており、フロンや塩素系溶剤の安定化技術や使用技術が種々開発されている。例えば、安定化技術としては特開平3-173835号公報に、トリクロロジフルオロエタンと炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、エステルなどを含む共沸混合物に、ニトロ化合物、フュノール類、アミン類、エーテル類、アミレン類、エステル類、有機ホスフェイト類、エポキサイド類、フラン類、アルコール類、ケトン類及びトリアゾール類からなる群から選ばれる安定化剤を添加する技術が開示されている。しかしながら、フロンや塩素系溶剤は、近年の環境問題から、その使用が制限されており、これらに替わる優れた洗浄用溶剤及びその安定化技術の確立が望まれている。

【0002】その代替候補の一つである臭素化炭化水素は、フロンや塩素化炭化水素に比べて、化学的安定性、不燃性の点で劣るために、各種金属部品類やプラスチックの脱脂洗浄用溶剤として使用されていなかったが、特開平6-220494号公報に、n-臭化プロピル及びイソ臭化プロピルにニトロアルカン類、エーテル類、エポキシド類、アミン類からなる群から選ばれる安定化剤を添加して使用する技術が開示されている。この公報の開示内容は、本明細書の記載に含まれるものとする。しかしこの技術も金属の蒸気洗浄を連続して洗浄する場合には、液のバランスが崩れやすいとか、水分の混入等により液が加水分解してpHが低下するとか、特に銅、銅合金、銀の洗浄をする場合変色を生じやすいなどの問題があり、特に中和剤としてアミン類を使用すると問題を生じやすい。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フロンや塩素化炭化水素の代替溶剤として、特に蒸気洗浄において安定で、優れた洗浄効果を有する新規な洗浄用溶剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明は、数ある安定剤のなかからニトロアルカンとブチレンオキサイドを選択し、これらを併用すると上記課題を効率的に解決できるとの知見に基づいてなされたのである。すなわち、本発明は、(a) n-臭化プロピル及び/又はイソ臭化プロピル、(b) ニトロアルカン及び(c) ブチレンオキサイドを

含有することを特徴とする洗浄用臭素系溶剤組成物を提供する。

## 【0004】

【発明の実施の形態】本発明の溶剤組成物の主な割合を占めるのは、n-臭化プロピル、イソ臭化プロピル又はこれらの混合物である。本発明で使用するニトロアルカンとしては、ニトロメタンなどの炭素数1~8のニトロアルカンが好ましく、特にニトロメタン、ニトロエタノン、ニトロプロパンの一種又は二種以上の混合物が好ましい。これらのニトロアルカンは、本発明の溶剤組成物中、0.5~1.5重量% (以下、%と略称する) の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは1~5%である。本発明では、ニトロアルカンにブチレンオキシドを併用することを特徴とする。ブチレンオキシドは、本発明の溶剤組成物中、0.05~3%の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは0.5~3%である。本発明では、ニトロアルカンとブチレンオキシドの比率に任意とすることができるが、ニトロアルカン/ブチレンオキシドを0.5/3~5/0.5 (重量比) とするのが好ましい。

【0005】本発明では、上記成分の使用を必須とするものであり、性能を損ねない限り、他の成分も含有させることができる。本発明におけるニトロアルカンとブチレンオキシドの役割については明らかでないが、ニトロアルカンはn-臭化プロピルやイソ臭化プロピルが分解するのを防止する作用があり、ブチレンオキシドはn-臭化プロピルやイソ臭化プロピルが例えれば水の混入などにより加水分解して臭化水素が生じた場合にそれを補足し、中和する作用があるものと思われる。よって、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパンなどのニトロアルカンとブチレンオキシドとを組み合わせることによって、安定して問題なく、蒸気洗浄で連続作業できる。また、ブチレンオキシドは中性の酸中和剤のため銅、銅合金、銀等の金属にも悪影響を与えないで洗浄することができる。また、酸受容度が大きいため、浴が酸性になることがなく、鉄、アルミニウム等あらゆる金属が腐食することができない。同様な働きをするアミン類は経時によって、主成分のn-臭化プロピルや臭化プロピルと反応して結晶を生じるため多量に添加することができないばかりでなく、その結晶が洗浄時に被洗浄物に付着して悪影響を与えたり、アミン類によって銅、銅合金、銀等の金属が変色したりする。

【0006】さらに、本発明で用いる併用安定剤はn-臭化プロピルやイソ臭化プロピルと沸点及び蒸気圧が近い値のため、連続作業あるいは再生蒸留しても液のバランスが崩れることなく安定して使用できる利点もある。

【発明の効果】本発明の洗浄用溶剤組成物は、脱脂洗浄性に優れ、フロン、塩素系溶剤の代替溶剤として使用することができる。又、本発明で見いだした特定の安定剤を添加することにより、被洗浄物の金属を変色または腐

50

食することなく、長時間安定して良好に脱脂洗浄することができるばかりでなく再生蒸留も可能となる。従つて、各種金属加工品や電子部品などの洗浄用に極めて好適に使用できる。次に本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 【0007】

##### 【実施例】

###### 実施例1

n-臭化プロピルに、ニトロエタン2%とブチレンオキシド1%とを混合して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

###### 実施例2

イソ臭化プロピルに、ニトロメタン2%とブチレンオキシド1%とを混合して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

###### 実施例3

n-臭化プロピルに、2-ニトロプロパン2%とブチレンオキシド1%とを混合して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

###### 比較例1

n-臭化プロピルに、ニトロエタン3%を混合して洗浄

###### 腐食状況評価基準

- 変化なし
- 変色または腐食あり

#### 【0010】評価方法(2)

冷却管を取り付けた丸底フラスコに、アルミニウム片と洗浄用溶剤組成物を入れ、2時間還流後、液中でアルミニウムを鋭利なステンレスで傷つけ、傷ついたアルミニウムの表面の腐食状況を観察し、次の基準で評価した。

###### 腐食状況評価基準

- 変化なし

###### 変色及び腐食状況評価基準

- 変化なし
- 変色または腐食あり

#### 【0011】

用臭素系溶剤組成物を調製した。

###### 比較例2

イソ臭化プロピルに、ブチレンオキシド3%とを混合して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

###### 【0008】比較例3

n-臭化プロピルに、ニトロエタン2%、メチルセルソルブ1%を混合し、ジイソプロピルアミンでpHを6.5に調整して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

###### 比較例4

10 n-臭化プロピルに、ニトロエタン2%、1,4ジオキサン1%を混合し、ジイソプロピルアミンでpHを6.5に調整して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

得られた洗浄用臭素系溶剤組成物の特性を次の方法で評価した。結果をまとめて表-1に示す。

###### 【0009】評価方法(1)

JIS-K1600に記載の方法に従い、洗浄用溶剤組成物の液相部及び気相部の各々にアルミニウム片(JIS-H-4000、A1100P)と銅片を配置し、48時間後の金属片の変色および腐食状況並びに液の変化を観察し、次20の基準で評価した。

###### 浴の安定性評価基準

- 変化なし
- 液に着色または沈殿を生ず。
- 腐食あり

###### 評価方法(3)

披洗浄物を鉄および銅として蒸気洗浄を連続100時間作業した後の洗浄用溶剤組成物の液の安定性、金属の変色、腐食状況を観察し、次の基準で評価した。尚、蒸気30は蒸気層の上部に冷却管を設けて回収したため500ppm以上の水分が混入した。

###### 浴の安定性評価基準

- 変化なし
- 液に着色または沈殿を生ず。

【表1】

表-1

評価方法(1)		
アルミニウムの腐食	銅の腐食	浴の安定性
実施例1 ○	○	○
実施例2 ○	○	○
実施例3 ○	○	○
比較例1 ○	○	○
比較例2 ○	×	×
比較例3 ○	×	×
比較例4 ○	×	×

【表2】

表-1(続き)

アルミニウムの腐食	評価方法(2)		評価方法(3)	
	アルミニウムの腐食	鉄の腐食	銅の腐食	浴の安定性
実施例1 ○	○	○	○	○

5

6

実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×
比較例2	×	×	×	×
比較例3	○	×	×	×
比較例4	○	×	×	×

フロントページの続き

(72)発明者 山本 崇

東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップ  
ソール株式会社テクニカルセンター内